



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 29 616 A 1**

⑥① Int. Cl.⁷:
B 05 D 7/24
C 23 F 15/00
C 04 B 41/85
C 03 C 17/22

②① Aktenzeichen: 199 29 616.2
②② Anmeldetag: 28. 6. 1999
④③ Offenlegungstag: 4. 1. 2001

DE 199 29 616 A 1

⑦① Anmelder:
Feinchemie GmbH Sebnitz, 01855 Sebnitz, DE

⑦④ Vertreter:
v. Bezold & Sozien, 80799 München

⑦② Erfinder:
Böttcher, Horst, Prof. Dr., 01169 Dresden, DE;
Brasack, Ingo, Dr., 01855 Sebnitz, DE; Kallies,
Karl-Heinz, 01855 Sebnitz, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

⑤④ Beschichtung zum Schutz vor thermischer Oxidation

⑤⑦ Es werden ein Beschichtungsmittel auf der Basis eines Phosphorsilikat-Nanosols, das ein Hydrolyseprodukt aus Metallalkoxiden oder Metallhalogeniden und einer sauren Organophosphat-Lösung ist, und eine Beschichtung bzw. ein Beschichtungsverfahren, die auf diesem Beschichtungsmittel basieren, beschrieben. Die Beschichtung wird hergestellt, indem das Nanosol auf einem Substrat aufgebracht, getrocknet und bei Temperaturen über 400°C getempert wird.

DE 199 29 616 A 1

Die Erfindung betrifft ein Mittel zum Schutz von Metalloberflächen vor thermischer Oxidation und eine mit einem derartigen Mittel gebildete transparente Beschichtung zum Schutz vor thermischer Oxidation. Die Beschichtung wird bevorzugt zum Schutz von Metallen, insbesondere Eisenwerkstoffen, Aluminium, Kupfer oder deren Legierungen, eingesetzt.

Es ist bekannt, daß Metalloberflächen (z. B. Eisenwerkstoffe) bei erhöhten Temperaturen in atmosphärischer Umgebung schnell oxidiert werden. Sichtbare Merkmale des oxidativen Angriffs an Eisenwerkstoffen unter diesen Bedingungen sind Verfärbungen der Oberfläche durch dünne Schichten der Oxidationsprodukte des Metalls (Anlauf- und Anlaßfarben), welche die Gebrauchseigenschaften des Metalles beträchtlich einschränken.

Zum Schutz vor Korrosion durch thermische Oxidation werden derzeit verschiedene Verfahren verwendet, insbesondere:

(1) Lackierverfahren (z. B. EP 0813473 A, US 5554681).

Diese können im Temperaturbereich ab 300°C nur kurzzeitig eingesetzt werden. Die thermische Zersetzung (pyrolytische Spaltung) des Bindemittels verhindert höhere Einsatztemperaturen.

(2) Galvanische (z. B. Eloxal- und Emetal-Verfahren) und Beizenverfahren (z. B. DE 197 40 248 A1, ALODINE-Verfahren Parker Amchem, Bonder- und Granodine-Verfahren Henkel Corp.).

Es entstehen opake mineralische Schichten (Oxide und/oder Phosphate) mit Restporosität, so daß eine thermische Oxidation möglich ist.

(3) Emaillierverfahren (vgl. z. B. A. Petzold, H. Pöschmann, Email und Emailliertechnik, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie 1992).

Emaillierverfahren führen zu kompakten, chemikalienresistenten und gasdichten Überzügen bei typischen Schichtdicken über 50 µm. Diese weisen jedoch folgende Nachteile auf:

- Die Herstellung der Emaille-Schichten erfordert eine mehrschrittige Technologie bei z. T. hohen Temperaturen (Erzeugung der Glasfritte bei bis zu 1200°C) und Vielkomponenten-Systeme hoher Reinheit (typischerweise 5 oder mehr Komponenten).
- Emaillierüberzüge auf Aluminium erfordern zusätzlich den Einsatz von Schwermetall-Verbindungen (vorwiegend Bleioxide) zur Verringerung der Einbrenntemperatur oder zur Haftvermittlung (z. B. Vanadiumoxide, Kobaltoxid).
- Emaillierungen sind opak oder deckend.
- Emaille-Schichten erhöhen die Abmessungen zu beschichtender Probekörper (geringe Maßhaltigkeit).
- Bedingt durch Teilkristallinität und Rißbildung entstehen Schichten hoher Oberflächenrauigkeit, die leicht verschmutzen.

In zunehmendem Maße werden darum Mittel zum Oxidationsschutz gewünscht, die einfach handhabbar und multivalent einsetzbar zu transparenten und widerstandsfähigen Überzügen führen.

Es ist ferner die Sol-Gel-Technik bekannt, welche insbesondere die Herstellung dünner korrosionsschützender Überzüge auf Metallen gestattet (vgl. M. Guglielmi, "Sol-Gel Coatings on Metals", J. Sol-Gel Sci. Technol. 1997, (8), 443 449, DE 197 14 949 A1). Allerdings garantieren die bekannten Systeme keinen wirksamen Schutz gegen thermische Oxidation oberhalb 400°C. In rein anorganischen Metalloxid- (einschließlich Siliziumdioxid) oder Metalloxid/Boroxid-Schichten treten Risse auf. Organisch modifizierte Sol-Gel-Schichten werden bei Temperaturen zwischen 400 . . . 500°C pyrolysiert.

Eine andere vorteilhafte Anwendung auf Basis der Sol-Gel-Chemie ist es, Systeme aus Phosphorverbindungen und nanodisperser Kieselsäure als Phosphatierungs-Lösungen oder Chromatierungsersatz zu verwenden (z. B. US 4435219, US 5902645), um einen Korrosionsschutz bei Raumtemperatur zu erreichen oder die Haftung von Folgeschichten (Lacken) zu verbessern. Diese Lösungen führen jedoch aufgrund des heterogenen und teilkristallinen Schichtcharakters nicht zum Schutz der Oberflächen vor thermischer Oxidation. Die erhaltenen Schichten sind porös und nicht kratzfest.

Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein einfach zu handhabendes, schwermetallfreies Mittel zur Erzeugung von dünnen Überzügen auf Metallen zu finden, das bei Wärmebehandlung oberhalb 400°C zu glasartigen und haftfesten dünnen Schichten führt, die oxidative Korrosionsprozesse bei erhöhten Temperaturen wirksam verhindern oder verringern. Die Aufgabe der Erfindung ist es auch, ein Verfahren zur Herstellung eines derartigen Mittels bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird durch ein Beschichtungsmittel, eine Beschichtung bzw. ein Beschichtungsverfahren mit den Merkmalen gemäß den Ansprüchen 1, 3 bzw. 11 gelöst. Vorteilhafte Ausführungsformen und Anwendungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Überraschenderweise konnte die Aufgabe erfindungsgemäß insbesondere dadurch gelöst werden, daß eine aus einem sauren Nanosol gebildete modifizierte Phosphorsilikat-Gel-Schicht auf mehr als 400°C erhitzt wird. Diese transparente glasartige Beschichtung zum Schutz vor thermischer Oxidation kann bevorzugt auf Metallen, insbesondere Eisenwerkstoffen, Aluminium, Kupfer oder deren Legierungen eingesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung sind insbesondere transparente Beschichtungen zum Schutz vor thermischer Oxidation, die ein aus einem sauren Nanosol gebildetes, getempertes Phosphorsilikat-Gel enthalten. Derartige Beschichtungen werden bevorzugt zum Schutz von Metallen, insbesondere Eisenwerkstoffen, Aluminium, Kupfer oder deren Legierungen eingesetzt. Dazu werden die an sich bekannten Eigenschaften von oxidischen Phosphorverbindungen,

- a) Bildung glasartiger Schmelzen und Schmelzpunktniedrigung durch Bildung von Eutektika und
- b) Phosphatierungs- und Ätzwirkung in besonders vorteilhafter Weise miteinander kombiniert, um glasartige und rißfreie Schichten zu erzeugen.

DE 199 29 616 A 1

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtung zum Schutz vor thermischer Oxidation erfolgt in folgenden Schritten:

(1) Herstellung der sauren Organophosphat-Prekursor-Lösung (I)

Die Herstellung der sauren Organophosphat-Prekursor-Lösung erfolgt typischerweise durch Solvolyse drei- oder fünfwertiger Phosphorverbindungen in Alkohol oder alkoholisch/wässrigem Solvens. Es entsteht eine saure Organophosphat-Lösung. Verwendete Phosphorverbindungen sind vorzugsweise vom Typ

- a) $P_m(O)_n (X)_{5m-2n}$ oder
b) $P_m(X)_{3m}$ $X = OR, OH, Br, Cl, I; m, n \geq 1$.

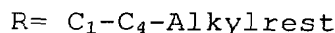
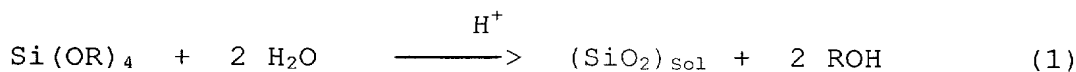
sowie deren Mischungen, Kondensationsprodukte oder Derivate.

Eine besonders günstige Variante besteht in der Umsetzung von P_2O_5 mit Ethanol. Vorteilhaft beträgt der Feststoff-Gehalt der Lösung bis zu 20 Gew.-% bezogen auf P_2O_5 .

Spezieller Vorteil der Organophosphat-Prekursor-Lösung ist es, daß sie als Katalysator für die nachfolgenden Hydrolyse der Metalloxid-Sole verwendet werden kann.

(2) Herstellung der Beschichtungslösung (saures Nanosol) (II)

Die Herstellung des sauren Phosphorsilikat-Nanosols erfolgt durch saure Hydrolyse von Metallalkoxiden (einschließlich Siliziumalkoxiden) oder Metallhalogeniden zu den entsprechenden Solen. Typischerweise erfolgt dieser Prozeß mit Tetraalkoxysilanen in der sauren Prekursor-Lösung (I).



Parallel verläuft die Bildung von Phosphorsilikaten durch Kondensationsreaktion von Siliziumalkoxiden mit Phosphorsäureestern der Prekursor-Lösung (I). Typische erfindungsgemäße Nanosole (II) sind wasserklare Lösungen mit Feststoff-Gehalten von 2-30%. Der Gehalt an P_2O_5 beträgt 5-50% bezogen auf den Feststoff-Gehalt.

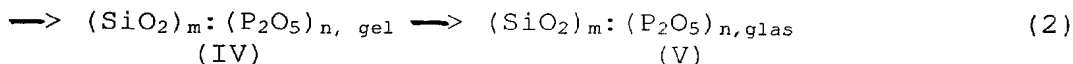
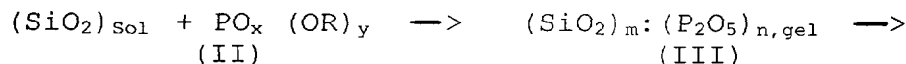
Die besonderen Vorteile der so hergestellten Beschichtungslösungen (II) sind:

- in (II) sind die glasbildenden Komponenten homogen gemischt
- die niedrige Fließfähigkeit von (II) ermöglicht die problemlose Beschichtung von Substraten mit komplizierter Geometrie
- die einsatzbereiten Beschichtungslösungen besitzen eine hohe Lagerstabilität.

Zur Modifizierung der Metalloxidsole (und damit der Beschichtungen) können in den verschiedenen Prozeßschritten vor der Gelbildung weitere Metalloxid-Prekursoren zugesetzt werden. Besonders vorteilhaft ist die Verwendung von Prekursoren für Aluminiumoxid, Boroxid und/oder Oxide von Elementen der III. und IV. Nebengruppe des Periodensystems, wie Y_2O_3 , TiO_2 und ZrO_2 . Diese netzwerkbildenden Oxide erniedrigen den Erweichungspunkt der glasartigen Beschichtung oder erhöhen deren chemische Resistenz und mechanische Eigenschaften. Dazu können die gen. Metalloxide bis zu 20 Gew.-% (bezogen auf den Feststoff-Gehalt von (II)) zugesetzt werden. Darüberhinaus ist es möglich, die Alkaliresistenz der Beschichtungen durch den Zusatz von maximal 10% ein- und/oder zweiwertiger Metalloxide zu erhöhen. Als besonders vorteilhaft erwies sich hier der Zusatz von Ca-, Mg- oder Zn-Verbindungen. Die Modifizierung der Beschichtungen durch die gen. Metallverbindungen erfolgt vorzugsweise durch den Zusatz der Metallnitrate oder Carboxylate, die bei $T < 450^\circ C$ thermisch zersetzt werden.

(3) Beschichten eines Substrates mit (II)

Die Herstellung dünner erfindungsgemäßer Beschichtungen erfolgt nach Aufbringen von (II) auf das Substrat durch Aufkonzentrieren und Trocknung. Dabei geht das saure Nanosol (II) in ein lösungsmittelhaltiges Lyogel (III), nach weiteren Trocknen in das lösungsmittelfreie Xerogel (IV) und nach Tempern $> 400^\circ C$ in ein Glas (V) über:



$$x = 0, 1; y = 1-3, R = H, Alkyl \quad m = 1; n = 0.05 - 1$$

DE 199 29 616 A 1

Die Beschichtung kann durch alle an sich üblichen und bekannten Beschichtungstechnologien, wie Tauchen ("dip coating"), Sprühen ("spray coating"), Schleudern ("spin coating"), Streichen oder Begießen erfolgen. Typischerweise liegen die Schichtdicken der Xerogel-Schichten im Bereich von 0.05 . . . 2 µm. Als Schichtträger werden übliche metallische Substrate, insbesondere Eisenwerkstoffe, Aluminium, Kupfer oder deren Legierungen eingesetzt. Alternativ kann der Beschichtungsprozeß auf keramischen Werkstoffen und/oder Gläsern, insbesondere Kohlenstoff- und/oder Carbid-Werkstoffen erfolgen.

Bedingt durch die Zusammensetzung der Lösung können Metalloberflächen im Prozeß der Beschichtung geätzt werden (im Sinne einer schichtbildenden Phosphatierung), so daß sich die Haftfestigkeit der Schicht nach der Wärmebehandlung erhöht.

(4) Trocknen der Schicht

Während und nach dem Beschichten erfolgt das Verdampfen des Lösungsmittels aus der Schicht und dadurch eine Gelierung (Sol-Gel-Prozeß). Die Entfernung von Restlösungsmittel und weitere Verfestigung des Xerogel-Films erfolgt vorzugsweise bei moderaten Temperaturen zwischen 80 und 150°C. Durch die erfindungsgemäße Kombination von Prekursoren wird typischerweise keine Phasenseparation beobachtet, so daß vorteilhafterweise transparente rissfreie Xerogel-Filme entstehen.

(5) Wärmebehandlung (Temperung) der Gelschicht bei mindestens 400°C

Die abschließende Wärmebehandlung bei $T > 400^{\circ}\text{C}$ führt zur Bildung einer Oxidschmelze, die im Abkühlungsprozeß glasartig erstarrt. Der hohe Gehalt an P_2O_5 wirkt im Prozeß der Temperung als schmelzpunktniedrigender Zusatz. Weitere progressive Beiträge zum Erzielen der Schmelze werden durch die geringe Partikelgröße und die homogene Verteilung der Komponenten erreicht. Typischerweise erfolgt die Wärmebehandlung bei Temperaturen von 450–600°C. Es bilden sich dichte transparente glasartige Oxidschichten, die einen wirksamen Schutz von Metalloberflächen gegen thermische Oxidation bilden.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungen eignen sich besonders zum Schutz von Metalloberflächen gegen thermische Oxidation, besonders vorteilhaft ist der Einsatz von Substraten aus Eisenwerkstoffen, Aluminium, Kupfer oder deren Legierungen. Weiterhin ergeben sich vorteilhafte Anwendungen der Beschichtungen beim Schutz oxidationsgefährdeter Werkstoffoberflächen, insbesondere von Kohlenstoff- und Carbid-Werkstoffen sowie anderen speziellen keramischen Werkstoffen.

Die Verwendung geeigneter Zusammensetzungen und Technologien führt zu thermisch stabilen Oxidschichten, die über folgende Vorteile gegenüber dem Stand der Technik verfügen:

- Die erfindungsgemäßen Beschichtungen ergeben dünne, transparente, glatte und gasdichte Schutzschichten auf unterschiedlichen Substraten
- Die thermische Oxidation der beschichteten Oberfläche wird wirksam unterbunden.
- Die Beschichtungen haften sehr gut auf unterschiedlichen Substraten; sie sind thermisch stabil (mindestens bis 600°C), physiologisch unbedenklich und zeigen eine hohe Chemikalienresistenz, Kratzfestigkeit und Härte.
- Die Beschichtungen sind einfach herstellbar, lagerstabil und besitzen ökonomische und ökologische Vorteile (einfache, umweltverträgliche Rohstoffe und Technologie).
- Zur Beschichtung von Substraten komplexer Geometrie können die in der Lackiertechnik üblichen Verfahren problemlos verwendet werden. Durch die geringe Schichtdicke wird eine weitgehende Maßhaltigkeit erreicht.

Damit ergeben sich insbesondere folgende vorteilhaften Anwendungsmöglichkeiten:

- Schutz von Metalloberflächen vor thermischer Oxidation und vor Materialschäden infolge Überhitzung und chemischer Korrosion,
- Versiegelung von Metalloberflächen zum Schutz gegen atmosphärischen Angriff,
- Anwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungen im dekorativen Bereich
- Anwendung der erfindungsgemäßen Beschichtungen als Antihalt-Schicht und Oberflächenversiegelung auf Emailen,
- Oxidationsschutz nichtmetallischer Werkstoffen, insbesondere von Kohlenstofffasern und Carbiden,
- Beschichtung von Rohrleitungen oder Reservoir-Gefäßen im Trinkwasserbereich oder im medizinischen Sektor aufgrund der physiologischen Unbedenklichkeit,
- Einsatz als Beizmittel sowie als Phosphatierungs- und Chromatierungs-Ersatz.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Herstellung von reinen Phosphorsilikat-Solen

a) Herstellung einer sauren Organophosphat-Prekursor-Lösung

3.0 bzw. 27.0 g P_2O_5 werden in 300 ml Ethanol (absolut) unter Rühren gelöst. Unter Wärmeentwicklung bilden sich klare Lösungen A bzw. B.

DE 199 29 616 A 1

Tabelle 1

Zusammensetzung von sauren Organophosphat-Prekursor-Lösungen

| Lösung | Lösungsmittel | P ₂ O ₅ in g/l Lösungsmittel |
|--------|---------------|--|
| A | Ethanol, abs. | 10 |
| B | Ethanol, abs. | 90 |

b) Herstellung von Phosphorsilikat-Solen

Zu 300 ml Lösung A bzw. B werden 100 ml Tetraethylorthosilikat und 50 ml Wasser zugesetzt. Nach 14 h Rühren entstehen niedrigviskose klare Sole 1A bzw. 1B (Standzeit > 4 Wochen).

Tabelle 2

Zusammensetzung reiner Phosphorsilikat-Sole

| Sol | Lösungsmittel | Feststoff-Gehalt | % P ₂ O ₅ im Feststoff |
|-----|---------------|------------------|--|
| 1A | 87 % Ethanol | 7 | 10 |
| 1B | 87 % Ethanol | 12 | 50 |

Beispiel 2

Herstellung von modifizierten Phosphorsilikat-Solen

100 ml Sol 1B werden mit 9.6 ml 10%-igen wäßrigen ZrO₂-Sols (MERCK KGaA, Darmstadt) gemischt, so daß ein niedrigviskoses klares Sol (2A) entsteht.

TABELLE 3

Zusammensetzung eines modifizierten Phosphorsilikat-Sols

| Beispiel | Lösungsmittel | Feststoff-Gehalt | % P ₂ O ₅ im Feststoff |
|----------|---------------|------------------|--|
| 2A | 80 % Ethanol | 12 | 46 (7.4 % ZrO ₂) |

Beispiel 3

Herstellung der glasartigen Schichten, mechanische Prüfung und Prüfung auf chemische Beständigkeit

Tauchbeschichtung (Ziehgeschwindigkeit 30 cm/min) mit den Beschichtungslösungen 1A, 1B oder 2A auf Glas- oder Edelstahl-Prüflingen (10 bzw. 200 cm² Beschichtungsfläche) und nachfolgende Trocknung führt zu glasklaren dünnen Schichten von ca. 0.5 µm Schichtdicke. Die Schichten werden durch 5–10-minütiges Erhitzen auf 500–600°C verglast und auf Raumtemperatur abgekühlt (Abkühlrate 30 K/min).

Um substratunabhängige Kenngrößen zu erfassen, wurden die mechanischen Eigenschaften auf Glas-Substraten bewertet. Zur mechanischen Prüfung der Schichten (Schichtdicke 1–1,4 µm) wurden Härte (mit Nanoindenter SHI-MADZU DUH-202, Eindringtiefe: 80–110 nm) und Verschleißfestigkeit (Oszillierendes Kugeltribometer, Kugeldurchmesser 5 mm, Bewegungsfrequenz 3 Hz) ermittelt.

DE 199 29 616 A 1

Tabelle 4

Mechanische Eigenschaften von Schutzschichten gegen thermische Oxidation

| Schicht aus Sol | HV 0.0001 | Verschleißfestigkeit bei 2.0 N Last |
|-----------------|-----------|-------------------------------------|
| 1A | 423±52 | > 2000 |
| 1B | 249±33 | > 100 |
| 2A | 330±35 | > 2000 |

Eine Prüfung auf chemische Beständigkeit erfolgte auf Edelstahl-Substraten mit folgenden Tests:

- a) Einwirken von Backofen-Spray bei 60°C (SIDOL Backofenreiniger, Thompson GmbH)
- b) Einwirken von 10% Zitronensäure bei Raumtemperatur
- c) Test auf Heißdampfsterilisierbarkeit (121°C, Wasserdampfsättigung, 20 min)

Folgende Beständigkeiten wurden nachgewiesen

TABELLE 5

Chemische Beständigkeit von Schutzschichten gegen thermische Oxidation

| Zusammensetzung der Schicht | Beständigkeit in Test | | |
|-----------------------------|-----------------------|----------|--------|
| | a) | b) | c) |
| 1A | > 30 min | > 60 min | 20 min |
| 1B | > 5 min | > 60 min | 5 min |
| 2A | > 60 min | > 60 min | 20 min |

Beispiel 4

Prüfung eines beschichteten Edelstahl-Probekörpers auf Beständigkeit gegenüber thermischer Oxidation

Ein nach Beispiel 3 mit Sol 2A beschichtetes Edelstahl-Blech (Legierung 1.4301) wird auf 600°C erhitzt. Während sich die unbeschichtete Seite verfärbt (gelb, später blau), werden auf der beschichteten Seite nur geringe Veränderungen gegenüber dem Original-Zustand beobachtet (siehe Figur).

Anhand der Glanzänderung (Reflexionswinkel 45°) kann die Verfärbung der Oberfläche (unbeschichtet, nicht erhitzt = 100%) nach Erhitzen auf 600°C bewertet werden.

DE 199 29 616 A 1

Tabelle 6

Remission eines Edelstahl-Prüfkörpers nach thermischer Oxidation bei 600°C

| Zustand | Remission in % bei unterschiedlichen Wellenlängen λ | | | |
|--------------------------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | $\lambda = 490 \text{ nm}$ 20min/600°C | 520 nm 20min/600°C | 550 nm 20min/600°C | 530 nm 45min/600°C |
| unbeschichtet, 600 °C | 37.5 | 44.1 | 51.1 | 11.6 |
| beschichtet mit Sol 2A, 600 °C | 91.3 | 92.4 | 83.7 | 77.3 |

Die beigegefügte Abbildung zeigt die Oberfläche eines Edelstahl-Prüfkörpers nach 45 min thermischer Oxidation bei 600°C (linke Seite beschichtet, Meßbalken = 200 µm).

Beispiel 5

Beschichtung eines Kupferblechs und Prüfung auf Beständigkeit gegen thermische Oxidation

Ein nach Beispiel 3 mit Sol 1A beschichtetes Kupferblech wird für 10 min auf 550°C erhitzt. Während die unbeschichtete Seite durch Kupferoxid-Bildung vollständig schwarz gefärbt ist, zeigt die beschichtete Seite nur geringe Verfärbungen und gute Schichthaftung (beständig im Tape-Test).

Anhand der Glanzänderung (Reflexionswinkel 45°) kann die Verfärbung der Oberfläche (unbeschichtet, nicht erhitzt = 100%) dokumentiert werden.

Tabelle 6

Remission eines Kupferblechs nach thermischer Oxidation bei 550°C

| Zustand | Remission in % | |
|---------------------------|----------------------------|--------|
| | $\lambda = 600 \text{ nm}$ | 700 nm |
| unbeschichtet, | 32.6 | 36.6 |
| beschichtet mit Sol 2A | 86.4 | 81.6 |

Patentansprüche

1. Beschichtungsmittel zum Schutz vor thermischer Oxidation, bestehend aus einem Phosphorsilikat-Nanosol, das ein Hydrolyseprodukt aus Metallalkoxiden oder Metallhalogeniden und einer sauren Organophosphat-Lösung ist.
2. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, bei dem die Organophosphat-Lösung auf Phosphorverbindungen vom Typ $P_m(O)_n(X)_{5m-2n}$ oder $P_m(X)_{3m}$ mit $X = OR, OH, Br, Cl, I$; und $m, n \geq 1$ und/oder deren Mischungen, Kondensationsprodukten oder Derivaten basiert.
3. Beschichtung zum Schutz vor thermischer Oxidation, die aus einem getemperten Phosphorsilikat-Gel besteht.
4. Beschichtung gemäß Anspruch 3, die Phosphorverbindungen vom Typ $P_m(O)_n(X)_{5m-2n}$ oder $P_m(X)_{3m}$ mit $X = OR, OH, Br, Cl, I$; und $m, n \geq 1$ und/oder deren Mischungen, Kondensationsprodukten oder Derivate enthält.
5. Beschichtung gemäß Anspruch 3, die Phosphoroxide mit einem Gehalt von 5 bis 50 Gew.-% enthält.
6. Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 3 bis 5, bei der als netzwerkbildende Oxide Aluminiumoxide, Boroxyde und/oder Oxide der III. und/oder IV. Nebengruppe des Periodensystems enthalten sind.
7. Beschichtung gemäß Anspruch 6, bei der die netzwerkbildenden Oxide einen Gehalt von bis zu 20 Gew.-% bezogen auf das Gel besitzen.

DE 199 29 616 A 1

8. Beschichtung gemäß Anspruch 7, bei der bis zu 10 Gew.-% ein- und/oder zweiwertige Metalloxide enthalten sind.

9. Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 3 bis 8, bei der das Phosphorsilikat-Gel bei einer Temperatur oberhalb 400°C getempert ist.

5 10. Verwendung eines Beschichtungsmittels oder einer Beschichtung gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche zum Schutz von Eisenwerkstoffen, Aluminium, Kupfer oder deren Legierungen vor thermischer Oxidation, oder zum Schutz von keramischen Werkstoffen und/oder Gläsern, insbesondere Kohlenstoff- und/oder Carbid-Werkstoffen.

10 11. Verfahren zur Erzeugung einer transparenten Beschichtung gemäß einem der Ansprüche 3 bis 9 auf einem Substrat, mit den Verfahrensschritten:

- a) Herstellung einer sauren Organophosphat-Prekursor-Lösung (I),
- b) Herstellung eines sauren Phosphorsilikat-Nanosols (II) durch Mischung von (I) mit Metalloxid- oder Metallhalogenid-Solen oder deren Prekursoren,
- c) Beschichtung des Substrates mit dem Nanosol (II)
- 15 d) Trocknen der Beschichtung zur Bildung einer Gelschicht, und
- e) Wärmebehandlung der Gelschicht bei mindestens 400°C.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

